

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-64356

(P2001-64356A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 8 G 59/14		C 0 8 G 59/14	2 H 0 2 5
	59/40	59/40	4 J 0 3 6
C 0 9 D 11/10		C 0 9 D 11/10	4 J 0 3 9
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027	5 1 5
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-243957

(22) 出願日 平成11年8月30日 (1999.8.30)

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72) 発明者 奥村 浩也

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(72) 発明者 内田 俊明

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(74) 代理人 100071973

弁理士 谷 良隆

最終頁に続く

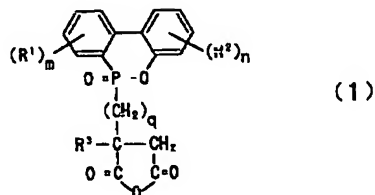
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂およびそれを用いたレジストインキ組成物

(57) 【要約】

【課題】ハロゲンフリーでありながら、硬化物に高い難燃性、優れた耐熱性、耐湿性、機械物性、現像性等の特性を与える感光性樹脂およびそれを用いたレジストインキ組成物の提供。

【解決手段】エポキシ樹脂にエチレン性不飽和一塩基酸を付加させた後、多塩基酸無水物を反応せしめてなる酸付加ビニルエステル樹脂であって、多塩基酸無水物の少なくとも一部が一般式(1)

【化1】



(式中、R¹ および R² は同一または異なって、脂肪族基または芳香族基、R³ は水素原子または炭素数1~3のアルキル基、n および m は、0~4の整数、q は0~3の整数である。) で示されるリン含有化合物である感

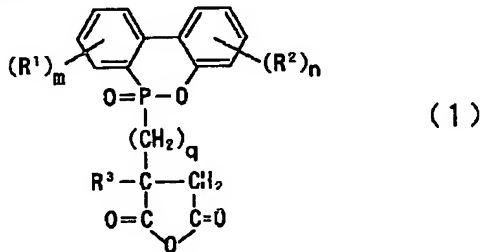
光性樹脂、およびその感光性樹脂(A)、希釈剤

(B)、光重合開始剤(C)および1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物からなる熱硬化性成分(D)を含んでなるアルカリ溶液により現像可能な光硬化性および熱硬化性のレジストインキ組成物が前記課題を解決した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂にエチレン性不飽和一塩基酸を付加させた後、多塩基酸無水物を反応せしめてなる酸付加ビニルエステル樹脂であって、多塩基酸無水物の少なくとも一部が一般式(1)

【化1】



(式中、R¹ および R² は同一または異なって、脂肪族基または芳香族基、R³ は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、nおよびmは、0～4の整数、qは0～3の整数である。)で示されるリン含有化合物である感光性樹脂。

【請求項2】 請求項1の感光性樹脂(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)および1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物からなる熱硬化性成分(D)を含んでなるアルカリ溶液により現像可能な光硬化性および熱硬化性のレジストインキ組成物。

【請求項3】 感光性樹脂(A)が、リンを0.1～6重量%含み、かつ二重結合当量が200～1000g/m²である請求項2記載のレジストインキ組成物。

【請求項4】 感光性樹脂(A)の製造に用いられるエポキシ樹脂が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂の少なくとも1種類である請求項2記載のレジストインキ組成物。

【請求項5】 感光性樹脂(A)が45～160の酸価を持つものである請求項2記載のレジストインキ組成物。

【請求項6】 感光性樹脂(A)中のエチレン性不飽和一塩基酸が、(メタ)アクリル酸である請求項2記載のレジストインキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲンフリーでありながら難燃性に優れたレジストインキを与える感光性樹脂およびそれを用いたレジストインキ組成物に関する。さらに詳しくは、リン原子がその骨格に導入された感光性樹脂(A)、およびその感光性樹脂(A)と希釈剤(B)、光重合開始剤(C)および分子中に2個以上のエポキシ基を含有する熱硬化成分であるエポキシ化合物(D)とを含有してなる難燃性に優れたレジストインキ組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 電気、電子あるいは通信などの機器に使用されるプラスチック製品は、製品の安全性のために厳

しい難燃性が要求される。従来これらの製品に使用されるプラスチック製品はハロゲンを使用した原料を使用することにより、要求される難燃性を発現させてきた。しかし、近年ハロゲンを使用した樹脂あるいはその硬化物は燃焼時にダイオキシン等の有害物質の発生源になる等の理由で使用することが困難になってきている。電子、電気部品の材料として、エポキシ樹脂をベースとしたビニルエステル樹脂、あるいは不飽和ポリエステル樹脂等の不飽和結合を有する光、熱硬化性樹脂は、その優れた耐熱性、機械物性、電気特性等により、広く使用されてきている。しかし、これらの樹脂の難燃化も、従来ハロゲン系の難燃剤の使用、あるいはハロゲン元素を樹脂の骨格に導入する等の方法で達成されてきた。最近その代替技術として、リン、アンチモン等の元素を使用した樹脂の難燃化が検討されている。この場合、樹脂に大量の難燃剤を添加すれば、要求される難燃性は達成できるものの、これらの難燃剤は通常樹脂の架橋構造に組み込まれないため、大量に添加すると機械物性の低下を招く。更に、リン系の難燃剤には、リン酸エステルの構造を有するものが多いが、リン酸エステル構造は基本的に吸湿性が高く、耐熱性が低いため、樹脂の耐熱性、耐湿性が低下する恐れがある。特にレジストインキの場合には、プレッシャークーカークテスト(PCT)などの非常に厳しい環境での耐湿性、低吸湿率が求められるため、従来技術ではこの課題を解決することができなかった。また、リン、アンチモンなどの難燃剤を使用しても、レジストインキとして要求される光および熱硬化性が阻害されることが多い。そのため未だ耐熱性、耐湿性、機械物性、生産性、現像性などに優れ、かつハロゲンフリーで良好な難燃性を発現できるレジストインキは得られていない。

【0003】

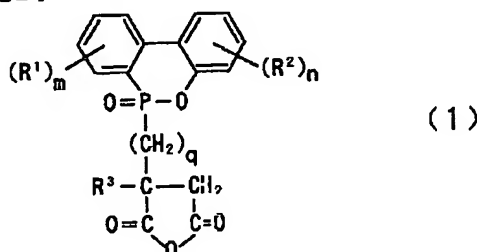
【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、ハロゲンフリーでありながら硬化物に高い難燃性および良好な耐熱性、耐湿性、機械物性、生産性、現像性等の諸特性を与える感光性樹脂およびそれを用いたレジストインキ組成物を開発することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前述のような従来技術の課題を解決するため、鋭意研究を行った。その結果、驚いたことには一般式(1)で示される化合物は環状リン酸エステル構造を有する化合物であるが、従来知られているリン酸エステル化合物に比べ耐湿性が低下しにくく、かつ高い耐熱性を維持できることを見いだした。特に式(1)の化合物をビニルエステル樹脂中の水酸基に多塩基酸無水物の一部として付加させた場合、プレッシャークーカークテスト等の厳しい高温耐湿試験において非常に良好な結果が得られるとともに、従来と変わらない感光度、現像性を有するレジストインキ組成物が得られることを見いだし、本発明を完成するに

至った。すなわち本発明は、(1) エポキシ樹脂にエチレン性不飽和一塩基酸を付加させた後、多塩基酸無水物を反応せしめてなる酸付加ビニルエステル樹脂であって、多塩基酸無水物の少なくとも一部が一般式(1)

【化2】



(式中、R¹ および R² は同一または異なって、脂肪族基または芳香族基、R³ は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、nおよびmは、0～4の整数、qは0～3の整数である。)で示されるリン含有化合物である感光性樹脂、(2)前記(1)の感光性樹脂(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)および1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物からなる熱硬化性成分(D)を含んでなるアルカリ溶液により現像可能な光硬化性および熱硬化性のレジストインキ組成物、

(3)感光性樹脂(A)が、リンを0.1～6重量%含み、かつ二重結合当量が200～1000g/molである前記(2)記載のレジストインキ組成物、(4)感光性樹脂(A)の製造に用いられるエポキシ樹脂が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂の少なくとも1種類である前記(2)記載のレジストインキ組成物、(5)感光性樹脂(A)が45～160の酸価を持つものである前記(2)記載のレジストインキ組成物、および(6)感光性樹脂(A)中のエチレン性不飽和一塩基酸が、(メタ)アクリル酸である前記(2)記載のレジストインキ組成物、である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の感光性樹脂(A)を製造するには、まずエポキシ樹脂にエチレン性不飽和一塩基酸を付加させてビニルエステル樹脂を製造する。この感光性樹脂(A)の原料となるエポキシ樹脂としては、特開平9-110948に開示されている様な、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型に代表されるビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック〔例、YDPN638、東都化成(株)製、エポキシ当量200〕、クレゾールノボラック〔例、YDCN702P、東都化成(株)製、エポキシ当量200〕に代表されるノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂、含窒素エポキシ樹脂(例、トリグリシジルイソシアヌレート)、共重合型エポキシ樹脂等が使用できる。中でもクレゾールノボラック型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂が好適な例として挙げられ

る。エチレン性不飽和一塩基酸としては(メタ)アクリル酸などの不飽和モノカルボン酸の他、多塩基酸無水物と1分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリル性二重結合とアルコール性OH基を同時に有する化合物との反応物が挙げられる。上記反応に使用される多塩基酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の脂肪族、芳香族のジカルボン酸無水物等が挙げられる。(メタ)アクリル性二重結合とアルコール性OH基を同時に有する化合物としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸と多価アルコールの反応物等が挙げられる。これらの中では(メタ)アクリル酸が好ましい。

【0006】上記エポキシ樹脂とエチレン性不飽和一塩基酸との反応は公知の方法で行うことができる。例えば、ヒドロキノンなどの重合禁止剤の存在下、ベンジルジメチルアミン等の3級アミン類やトリフェニルフォスフィン等のリン化合物を触媒として、80～150℃で1～20時間程度反応させることにより目的とするビニルエステル樹脂を得ることができる。ビニルエステル化反応におけるエポキシ基とカルボキシル基との反応は1:1の反応であるが、場合によってはエポキシ基過剰、あるいはカルボキシル基過剰の条件で合成することも可能である。ビニルエステル化反応に際しては、反応後の攪拌効率を高めるため、予め希釈剤を反応時に加えておくことが好ましい。希釈剤としては公知の有機溶剤の内、不活性希釈剤、すなわちエポキシ基、カルボキシル基に対して不活性なものであれば特に制約なく使用できる。希釈剤の例としては、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート等のジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類などの酢酸エステル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、メチルカルピトール、エチルカルピトール、ブチルカルピトール等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類、トリエチレングリコールジアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ブチロラクトンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン、テトラリン、オ

クタン、デカンなどの炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤〔例、イブゾール150、出光石油化学(株)製〕、及び、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0007】ビニルエステル樹脂の合成後、生じたOH基に対して、式(1)で示されるリン含有化合物を付加させる。式(1)中、R¹ およびR² で示される脂肪族基としては、メチル、エチル、n-プロピルなどの炭素数1~4の低級アルキル基などが、芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。R¹ およびR² として好ましいものはフェニル基である。R³ で示される炭素数1~3のアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピルなどが挙げられる。nおよびmは0~4の整数であるが、0~1が好ましく、qは0~3の整数であるが、0または1が好ましい。式(1)で示される化合物の具体例としては、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキシド(HCA、三光化学(株)製、以下HCAと略す。)と無水イタコン酸、あるいは無水マレイン酸の反応物が上げられる。これらの化合物は、例えばHCAと無水イタコン酸、あるいは無水マレイン酸の等モルを無触媒下、適当な溶媒の元、80℃~190℃で1~8時間程度反応させることにより得られる。また、同様な条件でイタコン酸、あるいはマレイン酸にHCAを付加させた後、ジカルボン酸を脱水閉環させることによっても合成することができる。

【0008】ビニルエステル樹脂への式(1)の化合物の付加は例えば、公知の方法によりエポキシ基とエチレン性不飽和一塩基酸を反応させてビニルエステル樹脂を得た後、新たに触媒を添加することなく、式(1)の化合物を添加し、80℃~160℃、好ましくは100℃~150℃の温度条件下、1~10時間程度反応させることにより行うことができる。式(1)の化合物の付加量はレジストインキとして求められる現像性、耐温性、などによって決められるが、通常感光性樹脂(A)の酸価が45~160の範囲に入る様設定するのが好ましい。また、ノンハロゲンでの難燃性を達成するため、感光性樹脂(A)は0.1~6重量%のリンを含むことが好ましく、0.5~5重量%含むことがさらに好ましい。酸価とリン含有量のバランスから、必要に応じて式(1)の化合物以外の多塩基酸無水物を併用することも可能である。このような多塩基酸無水物としては無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の2塩基酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物等の多塩基酸無水物を挙げることができる。これらは単独

でも2つ以上を混合しても使用することができる。

【0009】このようにして得られた感光性樹脂(A)は、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)および2個以上のエポキシ基を有する化合物(D)とともに、難燃性レジストインキ組成物の重要な成分であり、また、たとえばエチレン性不飽和結合や水酸基を有する硬化剤成分とともに他の難燃性樹脂組成物の成分としても重要である。次に感光性樹脂(A)を用いたレジストインキ組成物について説明するが、このレジストインキ組成物は絶縁層用樹脂組成物を含む概念のものである。本発明のレジストインキ組成物は、感光性樹脂(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)および分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物(D)を含んでなるものである。感光性樹脂(A)は、使用に際し粘度調整のため、あるいは反応性を上げるため希釈剤(B)に希釈される。この希釈剤としては、不活性希釈剤、反応性希釈液および反応性を持たないアルコール性希釈剤があげられる。樹脂(A)の製造時や使用時には、前述した不活性希釈剤が使用される。

【0010】反応性希釈剤としては、たとえば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート〔アロニックスM-233 東亜合成化学(株)製〕、脂肪酸変性ジペンタエリスリトールポリアクリレート〔アロニックスM-430 東亜合成化学(株)製〕、ポリエステルアクリレート、および2塩基酸無水物と1分子中に少なくとも1個以上の不飽和基を有するアルコールとの反応物等が挙げられる。

【0011】これら反応性希釈剤の含有率は感光性樹脂

(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)および熱硬化性成分(D)の合計100重量%の内、通常5~80重量%、好ましくは10~60重量%である。また、反応性を持たないアルコール性希釈剤の例としては、前出の溶剤に加え、メタノール、エタノール、プロパノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のトリエチレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類などのアルコール類が挙げられる。これらの希釈剤は、単独または2種以上の混合物として用いられる。本発明の組成物に含まれる希釈剤(B)の使用量は、感光性樹脂(A)100重量部に対して30~300重量部、好ましくは50~200重量部である。

【0012】光重合開始剤(C)としては、通常のラジカル硬化剤が使用できる。光ラジカル重合開始剤の例としては、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系、リン系等を使用することができる。アセトフェノン系の例としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール〔イルガキュアー651、チバガイギー(株)製〕、2-メチル-2-モルフォリノ〔4-チオメチルフェニル〕プロパン-1-オン〔イルガキュアー907、チバガイギー(株)製〕、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-〔4-モルホリノフェニル〕プロパン-1-オン〔イルガキュアー369、チバガイギー(株)製〕等を挙げることができる。ベンゾイン系の例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等を挙げることができる。ベンゾフェノン系の例としては、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(ヒドロキシベンゾイル)ベンゾフェノン〔BTB、日本油脂(株)製〕等を挙げることができる。チオキサントン系の例としては、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン〔カヤキュアDET-X、日本化薬(株)製〕等を挙げることができる。リン系の例としては、アシルホスフィンオキサイド〔ルシチンTPO、BASF(株)製〕等を挙げることができる。

【0013】これら光重合開始剤は、単独または2種以上の混合物として用いられ、本発明のレジストインキ組成物に含まれる光重合開始剤の量は感光性樹脂(A)1

00重量部に対して、0.1~30重量部が好ましく、特に1~20重量部が好ましい。添加量が0.1未満では、十分な硬化が得にくく、必要な物性が得られない。また、30重量部を超えると、材料費が高価となり好ましくない。一分子中に2個以上のエポキシ基を有する熱硬化性成分としてのエポキシ化合物(D)としては、特開平9-110948に開示されている様な、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型に代表されるビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラックに代表されるノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂、共重合型エポキシ樹脂などのエポキシ化合物があげられる。本発明のレジストインキ組成物には、これらエポキシ化合物の、エポキシ基の硬化促進剤となるアミン(例、ジシアンジアミド)、イミダゾール、カルボン酸、4級アンモニウム塩類を少量添加して、熱硬化性をあげることが好ましい。このエポキシ化合物(D)の使用量は、感光性樹脂(A)100重量部に対して10~150重量部、好ましくは30~50重量部である。またエポキシ化合物の硬化促進剤はエポキシ化合物(D)100重量部に対して1~20重量部の割合で使用される。

【0014】さらに、本発明のレジストインキ組成物には、重合禁止剤、充填剤、消泡剤、着色剤、レベリング剤等を加えることができる。重合禁止剤の例としては、ハイドロキノン、p-トルキノン、フェノチアジン、ジケトン類等を挙げることができる。充填剤の例としては、タルク〔例、マイクロエースK-1、白石カルシウム(株)製〕、硫酸バリウム、シリカ〔例、イムシルA-108、龍森(株)製、アエロジル200、日本アエロジル(株)製〕等を挙げることができる。消泡剤としてはシリコンオイル〔例、KF-69、信越シリコン(株)製〕等を挙げることができる。着色剤としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ロイコ染料、カーボンブラック、酸化チタン等を挙げることができる。本発明の樹脂組成物には、更に高い難燃性を付与する目的で、物性に悪影響を及ぼさない程度の量のリン系、シリコン系等ハロゲンを使用しない難燃剤を含むこともできる本発明の重合性組成物は、配合成分をディスパー、ロールミル、リゾルバー等で均一に攪拌、混練することにより得られる。本発明の重合性組成物をソルダーレジスト樹脂組成物として使用する場合には、例えば以下のような方法で硬化し、硬化物を得ることができる。即ち、プリント配線板に、スクリーン印刷法、スプレー法、カーテンコート法、ロールコート法、ディップコート法、ドクターナイフ法、静電塗装法等の方法により10~200 μ mの膜厚で本発明の重合性組成物を塗布し、塗膜を60~110℃で乾燥させ、有機溶剤を除去する。乾燥後、ネガフィルムを塗膜に直接に接触させ、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等を用いて、

紫外線を照射（露光）し、未露光部分を1～2％程度の希アルカリ水溶液で洗い流した（現像）後、更に諸物性の向上のために、紫外線の照射および／または加熱（例えば、100～200℃で、30～60分間）することによって十分な硬化を行い、硬化皮膜を得る。

【0015】

【実施例】以下、合成例、実施例、比較例および試験例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、合成例中の部は重量部であり、phrは樹脂100重量部に対する重量部を意味する。

合成例1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂〔YDCN702P、東都化成（株）製、エポキシ当量200〕200.0部（1当量）、アクリル酸72.0部（1当量）、カルビトールアセテート230.0部、重合禁止剤であるハイドロキノン0.41部（0.15phr）を、攪拌機を備えた1L4つ口コルベンに仕込んだ。次いでトリフェニルフォスフィン2.18部（0.80phr）を仕込み、120℃で15時間反応させると、酸価が0となった。その後、HCAと無水イタコン酸の反応物93.2部（0.28当量）、テトラヒドロ無水フタル酸62.0部（0.40当量）を仕込み、5時間反応させ、赤外吸収スペクトルにより、酸無水物が完全に反応したことを確認した。この様にして不揮発分の酸価が90mg KOH/g、リン含有率2.0%で不揮発分65%の感光性樹脂^①を得た。

【0016】合成例2

フェノールノボラック型エポキシ樹脂〔YDPN638、東都化成（株）製、エポキシ当量180〕180.0部（1当量）、アクリル酸72.0部（1当量）、カルビトールアセテート216.5部、重合禁止剤であるハイドロキノン0.38部（0.15phr）を、攪拌機を備えた1L4つ口コルベンに仕込んだ。次いでトリフェニルフォスフィン2.02部（0.80phr）を仕込み、125℃で12時間反応させると、酸価が0となった。その後、HCAと無水イタコン酸の反応物90.0部（0.27当量）、テトラヒドロ無水フタル酸60.0部（0.39当量）を仕込み、5時間反応させ、赤外吸収スペクトルにより、酸無水物が完全に反応したことを確認した。この様にして不揮発分の酸価が92.1mg KOH/g、リン含有率2.0%で不揮発分65%の感光性樹脂^②を得た。

【0017】合成例3

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂〔YDCN702P、東都化成（株）製、エポキシ当量200〕200.0部（1当量）、アクリル酸72部（1.0当量）、カルビトールアセテート195.6部、重合禁止剤であるハイドロキノン0.41部（0.15phr）を、攪拌機を備えた1L4つ口コルベンに仕込んだ。次いでトリ

フェニルフォスフィン2.18部（0.80phr）を仕込み、120℃で15時間反応させると、酸価が0となった。その後テトラヒドロ無水フタル酸91.2部（0.6当量）を仕込み、2時間反応させ、赤外吸収スペクトルにより、酸無水物が完全に反応したことを確認した。この様にして不揮発分の酸価が93mg KOH/gで不揮発分65%の感光性樹脂^③を得た。

【0018】実施例1

次に示す処方に従って、それぞれ主剤および硬化剤を調製した。

主剤	
感光性樹脂 ^①	154重量部
カルビトールアセテート	18重量部
イブゾール150	5重量部
アロニックスM-233	22重量部
カヤキュア-DETX	0.1重量部
イルガキュア-907	15重量部
ジシアンジアミド	1.0重量部
イムシルA-108	60重量部
アエロジル200	8重量部
硫酸バリウム	30重量部
フタロシアニングリーン	1.4重量部
KF-69	2.0重量部
マイクロエースK-1	110重量部
合 計	426.5重量部

【0019】

硬化剤	
YDPN638	20重量部
トリグリシジルイソシアヌレート	20重量部
タルク	10重量部
硫酸バリウム	30重量部
カルビトールアセテート	10重量部
イブゾール150	5重量部
合 計	95重量部

上記主剤および硬化剤をリゾルバーでそれぞれ別々に混練した後、両者を混合、攪拌してレジストインキ組成物を得た。

【0020】実施例2

実施例1における感光性樹脂^①に代えて、感光性樹脂^②を用いた以外はすべて実施例1と同様にしてレジストインキ組成物を得た。

比較例1

実施例1における感光性樹脂^①154重量部に代えて、感光性樹脂^③120重量部、リン系難燃剤（PX200、大八化学工業（株）製）12重量部およびカルビトールアセテート22重量部を用いた以外はすべて実施例1と同様にしてレジストインキ組成物を得た。

比較例2

実施例1における感光性樹脂^②に代えて、感光性樹脂^③を用いた以外はすべて実施例1と同様にしてレジストイン

キ組成物を得た。

【0021】試験例1

上記実施例1、2、比較例1および2で得られたレジストインキ組成物をそれぞれ厚み1.6mmの非ハロゲン系プリント基板上に、スクリーン印刷法により、180メッシュのポリエステルスクリーン版を用いて、25μmの厚さになるように、全面に塗布し、塗膜を85℃で40分間乾燥し溶剤を除去した。次いでネガマスクを介して露光量350mJ/cm²で紫外線を照射し、30℃において1%の炭酸ナトリウム水溶液で40秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、未露光部分を溶解した。この時、未露光部の現像性について以下の評価を行った。これらの結果を〔表1〕に示した。

【0022】試験例2

各レジストインキ組成物を非ハロゲン系プリント基板上に、25μmの厚さになるように、全面に塗布し、85℃で乾燥させた。乾燥時間の経過とレジスト被覆の現像性の関係を調べた。すなわち、特定の乾燥時間毎にレジスト被覆にパターンを介して露光し、前述のように炭酸ナトリウム水溶液で現像した。このようにして未露光部

が溶解できず、現像できなくなるまでの時間を測定した。この時間の長い程、レジスト塗布後、露光までの時間に余裕ができ、工程管理が容易となり作業性が改善されるとともに信頼性も向上する。また同時に感度試験を富士フィルムのステップタブレットを使用して行った。結果を〔表1〕に示した。現像後、150℃の熱風乾燥器で40分加熱硬化を行ない、硬化膜を得た。この硬化膜について、基盤目試験による密着性試験及び260℃×10秒の半田フロートテストによる半田耐熱性試験を行ったが、いずれも問題なく、十分な特性を有していることがわかった。

試験例3

試験例2の基板を用いて難燃性試験、PCT（プレッシャークッカーテスト）を行ったところ〔表1〕の結果が得られた。尚、難燃性、PCTは次の試験法により行った。

難燃性：UL94準拠

PCT：121℃、95%RH、1時間

【0023】

〔表1〕

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
樹 脂 配 合	感光性樹脂 ①	154			
	感光性樹脂 ②		154		
	感光性樹脂 ③			120	154
	リン系難燃剤 * 1			22	
	希釈剤 * 2			12	
	リン含有率（樹脂分）	2.0	2.0	2.0	0.0
物 性	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-1
	現像可能時間（分）	90	90	90	90
	感光度（段）	9	9	7	9
	PCT後の外観	変化なし	変化なし	白化	変化なし

* 1: PX200, 大八化学社製

* 2: カルピトールアセテート

実施例1および2のレジストインキ組成物は、難燃性、現像可能時間、感光度、PCT後外観のいずれにおいても要求される物性を達成したが、リンを含まない感光性樹脂③にリン系難燃剤を添加した比較例1のレジストインキ組成物は感光度とPCT後の外観が劣り、リンを含有しない感光性樹脂③のみを含むレジストインキ組成物は難燃性が不十分であった。

【0024】

【発明の効果】以上のように本発明の感光性樹脂を用いたレジストインキ組成物は、ハロゲンフリーであるに拘わらず高い難燃性、優れた耐熱性、耐湿性、機械物性、現像性および高い生産性を有するものであり、工業的に極めて有用なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 武内 寛

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85
号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニ
ー内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA04 AA10 AB15 AC01
AD01 BC14 BC34 BC43 BC64
BC74 BC81 BC85 CA01 CA20
CA28 CA35 CC03 CC20 FA03
FA17
4J036 AA01 AB17 AD08 AF01 AF06
AF08 AJ05 CA21 CC02 FA01
HA02 JA09
4J039 AD21 AE05 BC01 BC02 BC03
BC07 BC09 BC12 BC13 BC16
BC20 BC29 BC31 BC36 BC50
BC53 BC55 BC56 BC68 BE12
BE27 CA04 DA05 EA03 EA05
EA37 EA38 GA10 GA17